

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B29C 47/02, 47/06, B01D 69/06	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/30379 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. Juli 1998 (16.07.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE98/00005 (22) Internationales Anmeldedatum: 5. Januar 1998 (05.01.98) (30) Prioritätsdaten: 197 00 232.3 7. Januar 1997 (07.01.97) DE (71) Anmelder: GKSS-FORSCHUNGSZENTRUM GEESTHACHT GMBH [DE/DE]; Max-Planck-Strasse, D-21502 Geesthacht (DE). (72) Erfinder: WEIGEL, Thomas; Hubertusweg 33c, D-14557 Wilhelmshorst (DE). MARTENS, Uwe; Im Winkel 2, D-21522 Hohnstorf (DE). ALBRECHT, Wolfgang; Lichterfelder Allee 79, D-14513 Teltow (DE). RICHAU, Klaus; Elsenstrasse 97, D-12435 Berlin (DE). HILKE, Roland; Ida-Kellorat-Strasse 3b, D-14513 Teltow (DE). PAUL, Dieter; Wolfswerder 25, D-14532 Kleinmachnow (DE). KNEIFEL, Klemens; Schulstrasse 10, D-21502 Geesthacht (DE). PEINEMANN, Klaus-Viktor; Bellevue- berg 34, D-21502 Geesthacht (DE). (74) Anwalt: NIEDMERS, Ole; Niedmers & Partner, Stahlwiete 23, D-22761 Hamburg (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING A MULTILAYER SHEET-LIKE POLYMER MEMBRANE

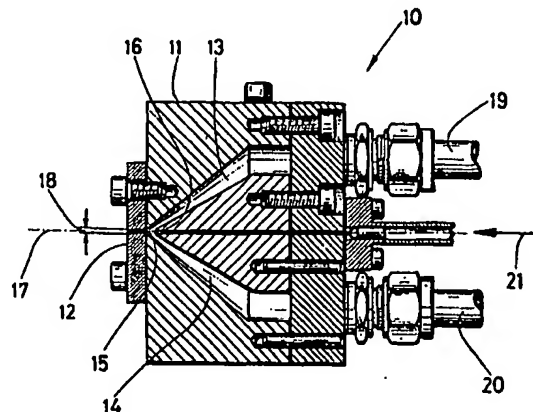
(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG EINER MEHRSCHICHTIGEN FLÄCHIGEN POLYMERMEMBRAN

(57) Abstract

The present invention relates to a method and device (10) for producing a multilayer sheet-like polymer membrane, whereby first a plurality of polymer solutions are produced in relation to the number of layers. An extruding tool (11) with a plurality of supply channels (13, 14) narrowing in the form of a slot to a slot-shaped extrusion die (12) is provided for the polymer solutions in an area (15) prior to their inflow into the extrusion die (12), while a slot-shaped inlet aperture (16) also opens out into said area (15) for the purposes of supplying thereto a carrier, on both sides of which the polymer solutions supplied through the supply channels (13, 14) are applied by the extrusion die (12) prior to the passing of the compound consisting of the polymer solutions and the carrier.

(57) Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren und eine Vorrichtung (10) zur Herstellung einer mehrschichtigen flächigen Polymermembran vorgeschlagen, bei denen zunächst eine Mehrzahl von Polymerlösungen entsprechend der Anzahl der Schichten hergestellt werden. Dabei ist ein Extrusionswerkzeug (11) mit einer Mehrzahl schlitzförmig ausgebildeten Extrusionsdüse (12) sich verengenden Zufuhrkanälen (13, 14) für die Polymerlösungen zu einem Bereich (15) vor deren Eintritt in die Extrusionsdüse (12) vorgesehen, wobei in diesen Bereich (15) auch eine schlitzförmige Zufuhröffnung (16) für die Zufuhr eines Trägers mündet, auf den von seinen beiden Trägerseiten die von den Zufuhrkanälen (13, 14) zugeführten Polymerlösungen vor dem Durchtritt des Verbundes aus Polymerlösungen und Träger durch die Extrusionsdüse (12) aufgebracht werden.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung einer mehrschichtigen flächigen Polymermembran

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen flächigen Polymermembran, bei dem zunächst eine Mehrzahl von Polymerlösungen entsprechend der Anzahl der Schichten hergestellt werden, sowie eine Vorrichtung, mit der auch das vorangehend aufgeführte Verfahren ausgeführt werden kann.

Bei dem im Stand der Technik bekannten Prinzip zur Herstellung von flächigen Polymermembranen wird eine Polymerlösung mit Hilfe eines Ziehkastens, eines Rakels oder eines Spaltes auf eine feste Unterlage aufgebracht und anschließend durch Lösungsmittelausdunstung oder gegebenenfalls nach Durchlaufen einer Abdunststrecke, in ein flüssiges Koagulationsmedium gegeben, wo die Polymermembran koaguliert wird. Ein Herstellungsverfahren

dieser Art ist z.B. in "E. Staude, Membranen und Membrantrennprozesse, Grundlagen und Anwendungen, VHC Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1992" beschrieben worden. Dabei kann entweder der Ziehkasten über die feste Unterlage oder auch die feste Unterlage (Metallband, Metalltrommel und/oder Vlies) unter dem Ziehkasten bewegt werden.

Prinzipiell müßte es somit unter Anwendung des vorbeschriebenen bekannten Verfahrens möglich sein, unter Anwendung eines Doppelziehkastens oder Doppelrakels das Verfahren derart durchzuführen, daß eine Verbundmembran, auch in mehrschichtiger Ausführung, realisiert werden könnte.

Bei einer anderen Vorrichtung zur Herstellung einer flächigen Polymermembran wird ein sog. Druckgießer verwendet. Diese Vorrichtung weist einen Schlitz in einer festen Platte auf, durch den die Polymerlösung extrudiert wird. Die Extrusion erfolgt unmittelbar oder über einen Luftspalt in ein Koagulationsbad. Bei einer speziellen Ausführung dieser bekannten Vorrichtung werden zwei Polymerlösungen gleichzeitig über- oder nebeneinander extrudiert, wobei Zweischichtenmembranen entstehen. Eine derartige Vorrichtung ist in der DD-PS 138 938 beschrieben. Es entstehen bei der bekannten Vorrichtung Zweischichtmembranen, die, je nach Verträglichkeit der verwendeten Polymerlösungen und den angewendeten Bildungsbedingungen, in ihre Einzelbestandteile aufgetrennt werden können oder sie bilden eine Verbundmembran.

Weder mit der zuerst genannten Verfahrensführung noch mit der zuvor genannten Vorrichtung sind flächige Polymermembranen auf rationelle Weise in einem

Verfahrensschritt herstellbar, die sich durch hohe durch den Träger vermittelte Festigkeit und gleichzeitig durch einen mehrschichtigen strukturellen Aufbau auszeichnen, der zur Abtrennung von gelösten, emulgierten oder gasförmigen Stoffen aus Lösungen, Emulsionen oder Gasen sowie zum selektiven Transport geladener Teilchen geeignet ist.

Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung einer mehrschichtigen flächigen Polymermembran der eingangs genannten Art zu schaffen, die gestatten, daß eine hochfeste Verbundmembran geschaffen werden kann, bei der Polymerlösungen, die auch unterschiedlich sein können, zu unterschiedlichen Polymerschichten übereinander und/oder nebeneinander in einem Verfahrensschritt aufgebracht werden können, wobei insbesondere die Vorrichtung einen einfachen Aufbau und eine einfache Verfahrensführung zur Ausbildung der mehrschichtigen Polymermembran gestattet.

Gelöst wird die Aufgabe gemäß dem Verfahren dadurch, daß die Polymerlösungen nachfolgend getrennt zu einem vor einer schlitzförmig ausgebildeten Extrusionseinrichtung ausgebildeten Bereich transportiert werden, wo die Polymerlösungen beidseitig flächig auf einen ebenfalls in diesen Bereich transportierten flächigen Träger aufgebracht werden, wobei nachfolgend der Träger mit beidseitig aufgetragenen Polymerlösungen zur Ausbildung der flächigen Polymermembran durch die schlitzförmige Extrusionseinrichtung hindurchgeführt wird.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt im wesentlichen darin, daß eine Membran geschaffen wird, mit der in einem Arbeitsgang ein Membranverbund

geschaffen wird, bei dem ein Träger, der beispielsweise ein Vlies, ein Gewebe oder ein Gestrick ist, von beiden Seiten mit der Polymerlösung beaufschlagt werden kann, so daß am Ende des Herstellungsverfahrens unter Einschluß des die Festigkeit des Membranverbundes im wesentlichen herstellenden Trägers eine Polymermembran geschaffen wird, bei der der Träger im Membranverbund integriert ist. Die bisherigen bekannten Verfahren gestatteten keine Herstellung einer derart aufgebauten mehrschichtigen Polymermembran.

Vorteilhafterweise wird die aus der Extrusionseinrichtung austretende Polymermembran in ein Koagulationsmedium geleitet, wobei es vorteilhafterweise möglich ist, das Verfahren so zu führen, daß ein Naßextrusionsprozeß möglich ist, bei dem die austretende Polymermembran direkt in das Koagulationsmedium eintaucht. Prinzipiell ist eine weitere vorteilhafte Verfahrensführung auch derart möglich, daß nach Art eines Trocken-Naß-Extrusionsprozesses die Polymermembran erst nach Durchlaufen einer gewissen Abdunststrecke in einer gasförmigen Atmosphäre in ein flüssiges Koagulationsmedium eingetaucht wird.

Auch kann es vorteilhaft sein, daß nach der Koagulation oder unmittelbar nach dem Austritt der Polymermembran aus der Düseneinrichtung alle nichtmembranbildenden Bestandteile durch Waschen und/oder Extraktion entfernt werden.

Schließlich ist es vorteilhaft, daß die Polymermembran mittels Präparation und/oder Trocknung nachbehandelt wird und so die endgültige Membran fertiggestellt ist und ihrer bestimmungsgemäßen Funktion zugeführt werden kann.

Grundsätzlich ist es möglich, den Träger vor dem Beschichtungs- bzw. Auftragvorgang mit Polymerlösungen in unbehandelter Form zuzuführen und mit den Polymerlösungen auf vorbeschriebene Weise zu beschichten bzw. die Polymerlösungen aufzutragen. Es ist vorteilhafterweise aber auch möglich, den Träger, der beispielsweise ein Flächengebilde in Form eines Vlieses, eines Netzes, einer Folie, eines Filters oder eines sonstigen anderen geeigneten Gewebes oder Gestrickes vorliegen kann, vor der Beaufschlagung mit Polymerlösung zu imprägnieren. Dadurch wird beispielsweise eine Verbesserung der Haftung der Polymerlösungsschichten bzw. der Polymer-schichten zur gezielten Einflußnahme auf die Struktur-bildung an der Grenzfläche zwischen Polymerlösung und Träger erreicht.

Als Imprägnierungsmittel eignet sich vorzugsweise eine Flüssigkeit bzw. eignen sich Flüssigkeiten, die Lösungsmittel für die die Polymerschichten bildenden Polymere sind bzw. Flüssigkeiten, die vorzugsweise mit den Polymerlösungen chemisch und/oder physiko-chemisch reagieren.

Eine Vorrichtung zur Herstellung einer mehrschichtigen flächigen Polymermembran, die aus einer Mehrzahl von Polymerlösungen entsprechend der Anzahl der Schichten hergestellt wird, mit der auch das vorangehend aufgeführte Verfahren ausgeführt werden kann, ist durch ein Extrusionswerkzeug mit einer Mehrzahl schlitzförmig sich zu einer schlitzförmig ausgebildeten Extrusionsdüse verengenden Zufuhrkanälen für die Polymerlösungen zu einem Bereich vor deren Eintritt in die Extrusionsdüse gekennzeichnet, wobei in diesen Bereich auch eine schlitzförmige Zufuhröffnung für die Zufuhr eines Trägers mündet, auf den von seinen beiden Trägerseiten

die von den Zufuhrkanälen zugeführten Polymerlösungen vor Durchtritt des Verbundes aus Polymerlösung und Träger durch die Extrusionsdüse aufbringbar sind.

Der Vorteil der erfindungsgemäßen Vorrichtung besteht im wesentlichen darin, daß mit dieser auf einfache Weise kontinuierlich die Herstellung einer flächigen, als Verbundmembran aus wenigstens an beiden Seiten eines Trägers angebrachten bzw. aufgetragenen Polymerschichten bestehende flächige Polymermembran möglich ist, wobei auch die Polymerlösungen mittels dieser Vorrichtung gleichmäßig übereinander und sogar nebeneinander schichtbar sind, und wobei die Vorrichtung es zudem gestattet, daß zur einen Seite und zur anderen Seite, auf der die Beschichtung bzw. der Auftrag der Polymerlösung auf dem flächenförmigen Träger erfolgt, die Polymerlösungen unterschiedlich zusammengesetzt sein können. Die in bezug auf ihre Zusammensetzung unterschiedlich ausgebildeten Polymerschichten können speziell auf den Verwendungszweck abgestimmt werden. Der Aufbau der Vorrichtung braucht für unterschiedliche Polymerlösungen grundsätzlich nicht verändert zu werden.

Um auch in der Fläche unterschiedliche Zusammensetzungen der Polymerlösungen zuzuführen, ist es vorteilhaft, eine Mehrzahl von Zufuhrkanälen nebeneinander anzuordnen, wobei diese Ausgestaltung natürlich auch dazu dienen kann, für eine gleichmäßige Verteilung der zugeführten Polymerlösung mit gleicher Zusammensetzung bei großflächig auszubildenden Polymermembranen zu sorgen.

Wie oben schon im Zusammenhang mit der Verfahrensführung angedeutet, kann es zu einer Naßextrusion bzw. zu einer Trocken-Naß-Extrusion gemäß dem Verfahren kommen. Je nach gewünschter Nachbehandlung der aus der

schlitzförmigen Extrusionseinrichtung austretenden Polymermembran kann es dabei vorteilhaft sein, die Polymermembran unter einem Winkel im Bereich von 0° bis 80° relativ zur Membranaustrittsrichtung aus der Extrusionsdüse abziehen.

Vorzugsweise ist der den Volumenstrom der jeweiligen Polymerlösung bestimmende Druck, mit dem die Polymerlösung durch den jeweiligen Zufuhrkanal zum Aufbringbereich gefördert wird, unterschiedlich einstellbar.

Weiterhin ist es vorteilhaft, daß ebenfalls die Geschwindigkeit, mit der der Träger durch die schlitzförmige Zufuhröffnung zum Aufbringbereich gefördert wird, einstellbar ist, so daß gezielt die Dicke der jeweiligen Polymerschicht und der Grad des angestrebten Verbundes zwischen der Polymerschicht und dem Träger einstellbar sind.

Bestimmend für die Dicke der durch die Vorrichtung ausbildbaren mehrschichtigen flächigen Polymermembran ist auch der Öffnungsquerschnitt der Extrusionsdüse, wobei vorzugsweise der Öffnungsquerschnitt der schlitzförmigen Extrusionsdüse wenigstens in bezug auf die Schlitzhöhe einstellbar ist.

Die Erfindung wird nun unter Bezugnahme auf die nachfolgenden schematischen Zeichnungen anhand eines Ausführungsbeispiels eingehend beschrieben. Darin zeigen:

Fig. 1 in der Seitenansicht eine Extrusionseinrichtung im Schnitt entlang der Linie A - B von Fig. 2 und

Fig. 2 eine Ansicht auf die Darstellung der Extrusionseinrichtung gemäß Fig. 1 von hinten.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung besteht im wesentlichen aus einem Extrusionswerkzeug 11, das in dem hier beschriebenen Beispiel zwei schlitzförmig sich zu einer schlitzförmig ausgebildeten Extrusionsdüse 12 verengende Zufuhrkanäle 13, 14 für die Polymerlösungen aufweist. Auf an sich bekannte Weise werden die Polymerlösungen, die identische oder unterschiedliche Zusammensetzung haben können, über die Zufuhröffnungen 19, 20 der Vorrichtung 10 von außen zugeführt, wobei deren Druck wähl- und einstellbar ist. Die sich zu der schlitzförmig ausgebildeten Extrusionsdüse 12 hin verengenden Zufuhrkanäle 13, 14 münden in einen Bereich 15 im Inneren der Vorrichtung 10 vor dem Eintritt in die Extrusionsdüse 12.

Durch das zentrale Teil der Vorrichtung 10 wird im wesentlichen in Membranaustrittsrichtung 17 ein flächenförmiger Schlitz ausgebildet, durch den ein Träger, der aus einem Vlies, einem Gewebe, einem Gitter oder einem Gestrick oder dergleichen bestehen kann, zugeführt wird. Die Zufuhröffnung 16 für den flächenförmigen Träger mündet ebenfalls in den vorausgeführten Bereich bzw. Auftragbereich 15. Der im Bereich bzw. Auftragbereich 15 gebildete Verbund aus Polymerschichten und Träger, was noch weiter unten im einzelnen beschrieben wird, verläßt in Transportrichtung des Trägers, vergleiche Pfeil 21, die Vorrichtung 10 über ein diesen Austrittsbereich abdeckendes Extrusionswerkzeug 11. Das Extrusionswerkzeug 11 ist längsgeschlitzt ausgebildet, vergleiche auch Fig. 2. Die Schlitzhöhe 18 bestimmt unter anderem die Dicke des innerhalb der Vorrichtung 10 gebildeten Verbundes aus Polymerschichten und Träger bzw. die Dicke der das

Extrusionswerkzeug verlassenden Polymermembran. Durch geeignete Wahl der Extrusionsdüse 12, die auswechselbar ist, kann auch durch diese Maßnahme gezielt Einfluß auf die Dicke der die Vorrichtung 10 verlassenden, hier beidseitig eines Trägers mit einer Polymerschicht ausgebildeten zweischichten Polymermembran genommen werden.

Wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, kann auch eine Mehrzahl von Zufuhrkanälen nebeneinander angeordnet sein, womit für die Herstellung großflächiger Polymermembranen für eine gleichmäßige Verteilung bzw. ein gleichmäßiges Aufbringen der Polymerlösungen auf den Träger oberhalb und unterhalb, d.h. beidseitig, Rechnung getragen wird. Prinzipiell ist es auch möglich, die parallel nebeneinander angeordneten Zufuhrkanäle auch mit unterschiedlichen Polymerlösungen auf einer Seite des Trägers zu beschicken, so daß in der Fläche der Polymermembran unterschiedliche Membranen mit unterschiedlichen Trenneigenschaften in einem Arbeitsgang ausbildbar sind.

Das Verfahren zur Herstellung der Polymermembran kann mittels der vorangehend beschriebenen Vorrichtung 10 ausgeführt werden. Dazu werden Polymerlösungen, vorzugsweise in einem gemeinsamen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, hergestellt, die beispielsweise Polymerkonzentrationen von 10 bis 50 Ma-% aufweisen. Nachfolgend können die Polymerlösungen filtriert und entgast werden. Dann werden die Polymerlösungen der Vorrichtung 10 über die Zuführungen 19 und 20 zugeführt und gelangen in die Zufuhrkanäle 13 und 14. Im Aufbringbereich 15 in der Vorrichtung werden die Polymerlösungen auf einen ebenfalls in den Aufbringbereich 15 über die Zufuhröffnung 16 zugeführten Träger beidseitig aufgebracht und unter gleichzeitigem Transport des

Trägers in Richtung des Pfeiles 21 durch die Extrusionsdüse 12 geführt und werden dort entweder in Membranaustrittsrichtung 17, die normalerweise der Transportrichtung 21 entspricht, von der Vorrichtung 10 abgeführt. Grundsätzlich ist es aber möglich, daß die die Extrusionsdüse verlassenden Polymermembran unter einem Winkel von 0° bis 80° relativ zur Membranaustrittsrichtung abgezogen wird.

Die an sich, jedenfalls was ihren Grundaufbau angeht, aus der Extrusionsdüse 12 austretende fertige Polymermembran direkt in ein Koagulationsmedium hineinzuleiten oder erst nach Durchlaufen einer Abdunststrecke darin einzuleiten, hängt von der gewählten Verfahrensführung ab. Schließlich werden dann alle nichtmembranbildenden Bestandteile der Polymermembran und des Koagulationsbades durch Waschen bzw. Extraktion der gebildeten Polymermembran entfernt, wobei gegebenenfalls auch noch eine anschließende Bearbeitung der Polymermembran mit Nachbehandlungsverfahren wie Präparation, Trocknung usw. möglich ist.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß als separat einzusetzende Polymerlösungen grundsätzlich alle, wie schon angedeutet, unterschiedliche Zusammensetzungen im Prinzip aller membranbildender Polymere sowie deren Gemische gewählt werden können, entweder gelöst in geeigneten gleichen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen. Grundsätzlich ist es auch möglich, daß die über den einen Zufuhrkanal 13 zugeführte Polymerlösung identisch mit der über den Zufuhrkanal 14 zugeführten Polymerlösung ist. Es ist aber möglich, die unterschiedlichen Polymere sich lediglich in den Molmassen, der Polymerlösungskonzentration und/oder den Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen und/oder der

Temperatur unterscheiden zu lassen. Vorzugsweise werden die beiden Schichten der Membranen aus solchen gleichartigen oder unterschiedlichen Polymeren gebildet, bei denen eine Polymerschicht insbesondere aus einem Polymer mit kationischer Ladung und die andere Polymerschicht insbesondere aus einem Polymer mit anionischer Ladung besteht.

Als Koagulationsmittel können alle Flüssigkeiten, Flüssigkeitsgemische bzw. Lösungen dienen, die in bezug auf die jeweils eingesetzten Polymerlösungen einen Fällpunkt γ von kleiner oder gleich 0,5 (gemessen durch Trübungstitration an 4 Ma.-%igen Polymerlösungen) aufweisen. Vorzugsweise werden jedoch Wasser, Gemische aus Wasser und Alkoholen, Wasser und Lösemittel (gemisch) bzw. Gemische aus Wasser, Alkohol und Lösemittel (gemisch) eingesetzt. Der Fällpunkt γ des Fällmediums wird hierbei unter Verwendung 4 Ma.-%igen Lösungen der als Membranbildner eingesetzten Polymere nach der Relation:

$\gamma = \text{Verbrauch an Koagulationsmittel [ml]} / (\text{Verbrauch an Koagulationsmittel [ml]} + \text{vorgelegte Lösung des Polymers [ml]})$ ermittelt.

Die Abzugsgeschwindigkeit, die Fördermenge der Polymerlösungen, die Dicke bzw. Porosität des verwendeten flächenförmigen Trägers, (Vlies, Filter, Netz, Folie usw.) sowie die Spaltbreite und -höhe 18 der Extrusionsdüse 12 abgestimmt. Im Falle der Imprägnierung des flächenförmigen Trägers gilt:

$$v_{\text{Abzug}} = \frac{V_{\text{PLA}} + V_{\text{PLB}}}{(B_D \cdot D_D - B_D \cdot D_{\text{FG}})}$$

Im Falle der Nichtimprägnierung des flächenförmigen Trägers gilt:

$$v_{\text{Abzug}} = \frac{V_{\text{PLA}} + V_{\text{PLB}}}{(B_D \cdot D_D - \epsilon \cdot B_D \cdot D_{\text{FG}})}$$

Hierbei bedeuten:

- v_{Abzug} - Abzugsgeschwindigkeit [cm/s]
- V_{PLA} - Volumenstrom der Polymerlösung A [cm³/s]
- V_{PLB} - Volumenstrom der Polymerlösung B [cm³/s]
- B_D - Breite des Düsen Schlitzes [cm]
- D_D - Höhe des Düsen Schlitzes [cm]
- D_{FG} - Dicke des Flächegebildes, Vlies, Filter, Netz, Folie o.a. [cm]
- ϵ - Volumenporosität des Flächegebildes, Vlies, Filter, Netz, Folie o.a.

Der Einsatz der erfindungsgemäßen Vorrichtung 10 ermöglicht die Herstellung von Verbundmembranen in einem kontinuierlichen Prozeß in einem Verfahrensschritt sowohl nach einem Naßextrusionsprozeß (Mehrkomponenten-breitschlitzdüse taucht direkt in das Koagulationsmedium ein) als auch nach einem Trocken-Naß-Extrusionsprozeß (der Verbund, bestehend aus erster Polymerlösung, flächenförmigen Träger und zweiter Polymerlösung wird erst nach Durchlaufen einer gewissen Abdunststrecke in einer gasförmigen Atmosphäre in das flüssige Koagulationsmedium eingetaucht).

Bei Verwendung untereinander unverträglicher, d.h. geeignet auswählbarer Polymerlösungen, lassen sich die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere Membranen, beispielsweise nach einer

Phaseninversion, in zwei Einzelmembranen auftrennen, die jede für sich verwendbar sind, wobei der Träger sich dann entweder in einer Einzelmembran oder in keiner Membran befindet.

Im folgenden soll die Erfindung an Beispielen näher ausgeführt werden:

1. Beispiel

Polyacrylnitril mit einem mittleren Molekulargewicht von $M_w = 1,2 \cdot 10^5$ g/mol wird 2h bei 80°C unter Rühren (1400 U/min) in N.-Methylpyrrolidon gelöst, so daß eine 15.5 Ma.-%ige Polymerlösung entsteht. Im Anschluß daran wird die Polymerlösung filtriert und entgast. Diese Polymerlösung wird sowohl als die separat eingesetzte erste Polymerlösung als auch als zweite Polymerlösung verwendet. Als Träger wurde ein 0,2 mm starkes Vlies eingesetzt. Der Polymerlösungsverbund wurde durch eine "Trockenstrecke" von 0,5 m geführt und anschließend im Koagulationsmedium Wasser bei 25° C gefällt. Der Polymerlösungsverbund wurde in einem Winkel von 0°, bezogen auf die Austrittsrichtung, von der Extrusionsdüse 12 abgezogen. Des weiteren wurde folgende Parameter angewendet.

v_{Abzug}	-	4	[cm/s]
V_{PLA}	-	1,2	[cm ³ /s]
V_{PLB}	-	1,2	[cm ³ /s]
B_D	-	20,0	[cm]
D_D	-	0,05	[cm]

Die Charakterisierung der resultierenden Membran wurde bei einem Transmembrandruck von 0,5 bar vorgenommen.

Die resultierende Membran besitzt folgende Eigenschaften:

Wasserpermeabilität	- 54,5	[l/hm ²]
Mittlerer Porendurchmesser	- 3,1	[nm]
Porendurchmesser Cut off	- 9,6	[nm]
Porendichte	- 2,6 * 10 ¹⁰	[Anzahl/cm ²]
Oberflächenporosität	- 1,9 * 10 ⁻³	
Relativer Leistungsparameter (Tweddle)	- 1,4 * 10 ²³	[m ⁻³]

Bezugszeichenliste

- 10 Vorrichtung
- 11 Extrusionswerkzeug
- 12 Extrusionsdüse
- 13 Zufuhrkanal
- 14 Zufuhrkanal
- 15 Bereich / Aufbringbereich
- 16 Zufuhröffnung
- 17 Membranaustrittrichtung
- 18 Schlitzhöhe
- 19 Zuführung
- 20 Zuführung
- 21 Pfeil (Transportrichtung)

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung einer mehrschichtigen flächigen Polymermembran

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen flächigen Polymermembran, bei dem zunächst eine Mehrzahl von Polymerlösungen entsprechend der Anzahl der Schichten hergestellt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerlösungen nachfolgend getrennt zu einem vor einer schlitzförmig ausgebildeten Extrusionseinrichtung ausgebildeten Bereich transportiert werden, wo die Polymerlösungen beidseitig flächig auf einen ebenfalls in diesen Bereich transportierten flächigen Träger aufgebracht werden, wobei nachfolgend der Träger mit den beidseitig aufgetragenen Polymerlösungen zur Ausbildung der flächigen Polymermembran durch die schlitzförmige Extrusionseinrichtung hindurchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aus der Extrusionseinrichtung austretende Polymermembran in ein Koagulationsmedium geleitet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aus der Extrusionseinrichtung austretende Polymermembran vor Eintritt in ein Koagulationsmedium längs einer Abdunststrecke geführt wird.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß nachfolgend alle nichtmembranbildenden Bestandteile durch Waschen und/oder Extraktion entfernt werden.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermembran mittels Präparation und/oder Trocknung nachbehandelt wird.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger vor Aufbringung der Polymerlösungen imprägniert wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Imprägnierungsmittel ein Lösungsmittel für die die Schichten der Polymermembran bildenden Polymere ist.

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Imprägnierungsmittel ein Medium ist, das mit den Polymerlösungen chemisch und/oder physiko-chemisch reagiert.

9. Vorrichtung zur Herstellung einer mehrschichtigen flächigen Polymermembran, die aus einer Mehrzahl von Polymerlösungen entsprechend der Anzahl der Schichten

hergestellt wird, mit der auch das Verfahren nach, einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 ausgeführt werden kann, gekennzeichnet durch ein Extrusionswerkzeug (10) mit einer Mehrzahl schlitzförmig sich zu einer schlitzförmig ausgebildeten Extrusionsdüse (12) verengenden Zufuhrkanälen (13, 14) für die Polymerlösungen zu einem Bereich (15) vor deren Eintritt in die Extrusionsdüse (12), wobei in diesen Bereich (15) auch eine schlitzförmige Zufuhröffnung (16) für die Zufuhr eines Trägers mündet, auf den von seinen beiden Trägerseiten die von den Zufuhrkanälen (13, 14) zugeführten Polymerlösungen vor Durchtritt des Verbundes aus Polymerlösung und Träger durch die Extrusionsdüse (12) aufbringbar sind.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mehrzahl von Zufuhrkanälen (13, 14) nebeneinander angeordnet ist.

11. Vorrichtung nach einem oder beiden der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die die Extrusionsdüse (12) verlassende Polymermembran unter einem Winkelbereich von 0° bis 80° relativ zur Membranaustrittsrichtung (17) aus der Extrusionsdüse (12) abziehbar ist.

12. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck, mit dem die Polymerlösung durch den Zufuhrkanal (13, 14) zum Aufbringbereich (15) gefördert wird, einstellbar ist.

13. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Geschwindigkeit, mit der der Träger durch die schlitzförmige Zufuhröffnung (16) zum Aufbringbereich (15) gefördert wird, einstellbar ist.

14. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Öffnungsquerschnitt der schlitzförmigen Extrusionsdüse (12) in bezug auf die Schlitzhöhe (18) einstellbar ist.

we/sch

1/1

Fig. 1

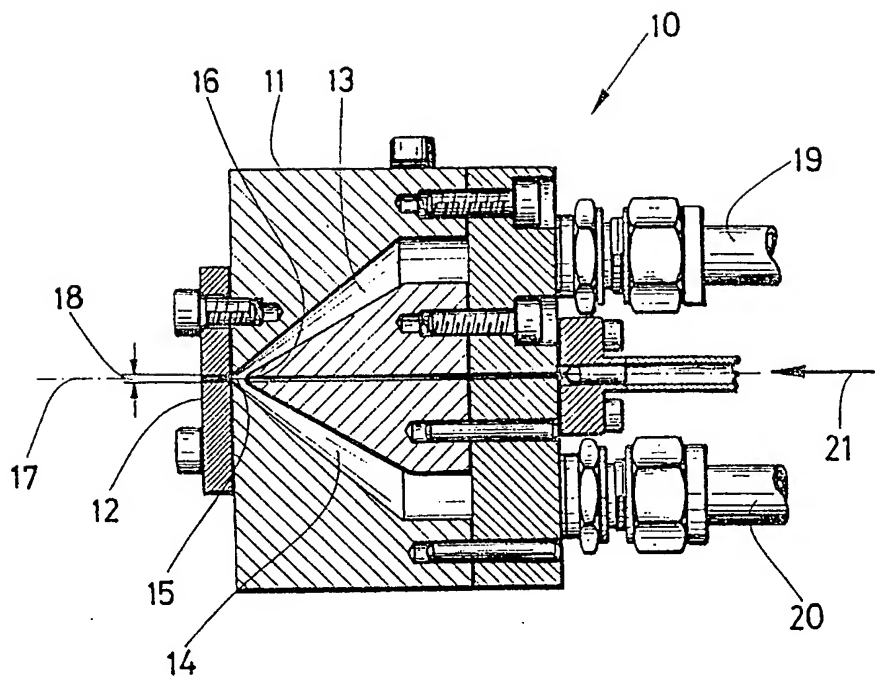
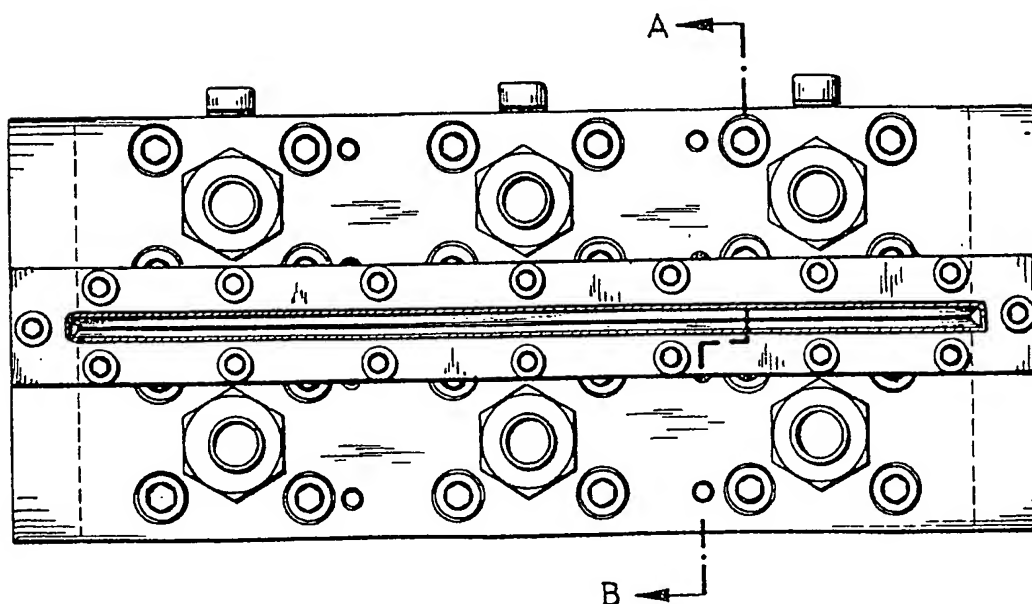


Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 98/00005

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B29C47/02 B29C47/06 B01D69/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B29C B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 215 (M-409), 3 September 1985 & JP 60 076323 A (DAINIPPON INSATSU KK), 30 April 1985, see abstract	9-14
Y	---	1-8
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 427 (M-1174), 30 October 1991 & JP 03 180316 A (HASHIMOTO FORMING IND CO LTD), 6 August 1991, see abstract --- -/--	9-14

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 May 1998

Date of mailing of the international search report

05/06/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Jensen, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/DE 98/00005

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DD 138 938 A (GROEBE VOLKER) 5 December 1979 cited in the application see abstract see page 3, line 11 - page 4, line 24 see claim 1; figure ---	1-8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 204 (C-085), 24 December 1981 & JP 56 126407 A (NITTO ELECTRIC IND CO LTD), 3 October 1981, see abstract ---	1-14
A	US 2 806 256 A (R. SMITH-JOHANNSEN) 17 September 1957 see the whole document ---	1-8
A	US 4 963 304 A (IM JANG-HI ET AL) 16 October 1990 see abstract see column 4, line 58 - column 5, line 12 ---	1-8
A	US 4 874 568 A (CHAU C C ET AL) 17 October 1989 see column 2, line 5 - line 33 see column 5, line 36 - line 50 see column 6, line 27 - line 39 see claim 1; figure 1 ---	1-5,9,10
A	US 5 422 179 A (DIETSCHI HANS G K ET AL) 6 June 1995 see abstract see column 2, line 8 - line 12 see column 3, line 15 - line 21 see column 3, line 63 - column 4, line 8 -----	1,6-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 98/00005

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DD 138938	A	05-12-1979	NONE	
US 2806256	A	17-09-1957	BE 538663 A CH 364355 A DE 1048018 B GB 790241 A	
US 4963304	A	16-10-1990	NONE	
US 4874568	A	17-10-1989	NONE	
US 5422179	A	06-06-1995	CH 679761 A CA 2026643 A CS 9004793 A DD 301899 A DK 428851 T EP 0428851 A FI 100097 B HU 212986 B IE 64463 B JP 2612958 B JP 3151233 A KR 9403357 B MX 172881 B NO 176169 B PL 166208 B PT 95476 A TR 25899 A	15-04-1992 03-04-1991 19-02-1992 30-06-1994 13-12-1993 29-05-1991 30-09-1997 28-01-1997 09-08-1995 21-05-1997 27-06-1991 21-04-1994 18-01-1994 07-11-1994 28-04-1995 25-06-1991 01-11-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 98/00005

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B29C47/02 B29C47/06 B01D69/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 B29C B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 215 (M-409), 3. September 1985 & JP 60 076323 A (DAINIPPON INSATSU KK), 30. April 1985, siehe Zusammenfassung	9-14
Y	---	1-8
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 427 (M-1174), 30. Oktober 1991 & JP 03 180316 A (HASHIMOTO FORMING IND CO LTD), 6. August 1991, siehe Zusammenfassung	9-14

	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Mai 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/06/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Jensen, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 98/00005

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DD 138 938 A (GROEBE VOLKER) 5.Dezember 1979 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung siehe Seite 3, Zeile 11 - Seite 4, Zeile 24 siehe Anspruch 1; Abbildung ---	1-8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 204 (C-085), 24.Dezember 1981 & JP 56 126407 A (NITTO ELECTRIC IND CO LTD), 3.Oktober 1981, siehe Zusammenfassung ---	1-14
A	US 2 806 256 A (R. SMITH-JOHANNSEN) 17.September 1957 siehe das ganze Dokument ---	1-8
A	US 4 963 304 A (IM JANG-HI ET AL) 16.Oktober 1990 siehe Zusammenfassung siehe Spalte 4, Zeile 58 - Spalte 5, Zeile 12 ---	1-8
A	US 4 874 568 A (CHAU C C ET AL) 17.Oktober 1989 siehe Spalte 2, Zeile 5 - Zeile 33 siehe Spalte 5, Zeile 36 - Zeile 50 siehe Spalte 6, Zeile 27 - Zeile 39 siehe Anspruch 1; Abbildung 1 ---	1-5,9,10
A	US 5 422 179 A (DIETSCHI HANS G K ET AL) 6.Juni 1995 siehe Zusammenfassung siehe Spalte 2, Zeile 8 - Zeile 12 siehe Spalte 3, Zeile 15 - Zeile 21 siehe Spalte 3, Zeile 63 - Spalte 4, Zeile 8 -----	1,6-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 98/00005

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DD 138938 A	05-12-1979	KEINE	
US 2806256 A	17-09-1957	BE 538663 A CH 364355 A DE 1048018 B GB 790241 A	
US 4963304 A	16-10-1990	KEINE	
US 4874568 A	17-10-1989	KEINE	
US 5422179 A	06-06-1995	CH 679761 A CA 2026643 A CS 9004793 A DD 301899 A DK 428851 T EP 0428851 A FI 100097 B HU 212986 B IE 64463 B JP 2612958 B JP 3151233 A KR 9403357 B MX 172881 B NO 176169 B PL 166208 B PT 95476 A TR 25899 A	15-04-1992 03-04-1991 19-02-1992 30-06-1994 13-12-1993 29-05-1991 30-09-1997 28-01-1997 09-08-1995 21-05-1997 27-06-1991 21-04-1994 18-01-1994 07-11-1994 28-04-1995 25-06-1991 01-11-1993